

Thermoplastic resin/oil-bleeding silicone rubber integrally molded articles

Patent Number: ☐ US5879809
Publication date: 1999-03-09
Inventor(s): MURAMATSU SHIGERU (JP); SHUDO SHIGÉKI (JP); FUJIKI HIRONAO (JP);
OBAYASHI NAOTO (JP)
Applicant(s): MITSUBISHI ENGINEERING PLASTIC (JP); SHINETSU CHEMICAL CO (JP)
Requested Patent: ☒ JP9165516 特開平9-165516
Application Number: US19960760337 19961204
Priority Number(s): JP19950347894 19951215
IPC Classification: B32B27/28 ; B32B25/20
EC Classification: B32B25/20, B32B25/08
Equivalents:

Abstract

A thermoplastic resin, especially a thermoplastic resin having blended therein a thermoplastic resin oligomer containing an aliphatic unsaturated group is integrally molded with an oil-bleeding silicone rubber, yielding a molded article wherein the resin and the rubber are firmly integrated.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-165516

(43)公開日 平成9年(1997)6月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R Q		C 0 8 L 83/07	L R Q
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
5/54			5/54	
C 0 8 L 67/00	L P H		C 0 8 L 67/00	L P H
69/00	L P Q		69/00	L P Q
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-347894

(22)出願日 平成7年(1995)12月15日

(71)出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式
会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 村松 繁

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱エン
ジニアリングプラスチックス株式会社技術
センター内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

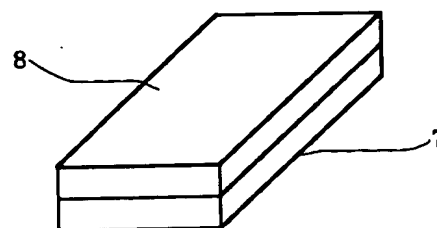
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコーンゴムとの一体成形体

(57)【要約】

【解決手段】 熱可塑性樹脂、好ましくは脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーが配合された熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコーンゴムとが一体化されてなる一体成形体。

【効果】 本発明によれば、熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコーンゴムとが強固に一体化した成形体を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとが一体化されてなる一体成形体。

【請求項2】 脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを配合した熱可塑性樹脂とオイルブリード性*

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン

(b) 珪素原子に直結した水素原子を1分子中に少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(b)及び(d)成分に由来する珪素原子に直結した水素原子のモル量が(a)成分のアルケニル基1モルに対して0.4～5当量となる量

(c) 触媒量の白金又は白金系化合物

(d) 接着性付与成分

(e) 無官能性シリコンオイル

(f) 比表面積が50m²/g以上である微粉状シリカ

を含有するシリコンゴム組成物を硬化することによって得られたものである請求項1又は2記載の一体成形体。

【請求項5】 熱可塑性樹脂オリゴマーが数平均分子量250～5000の熱可塑性ポリカーボネートオリゴマー又は熱可塑性ポリエステルオリゴマーであり、かつ脂肪族不飽和基を含有するモノマー単位を0.1～70モル%含有するものである請求項2, 3又は4記載の一体成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、射出成形機を用いて簡単かつ短時間で成形することができ、電気・電子、自動車、精密機器等の分野で有用な熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとの一体成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、付加硬化型シリコンゴムと有機樹脂を接着させる方法は数多く提案されている。例えば、成形樹脂表面にプライマーを塗布し、その上から未硬化のシリコンゴムを塗布硬化させ接着する方法、自己接着性シリコンゴム材料を成形樹脂の上から硬化させる方法があり、この自己接着性シリコンゴム組成物については特にその接着成分を骨子とする技術が数多く提案されている。また、有機樹脂に珪素原子に直結した水素原子を30モル%以上含有するオルガノポリシロキサンを添加し、付加硬化型シリコンゴムと接着させる方法(特公平2-34311号公報)、有機樹脂へのシリコンゴムの物理的な嵌合方法により一体化させる方法(特公昭63-45292号公報)、脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂にシリコンゴムを接着一体化させる方法(特開昭63-183843号公報)、本発明者らが先に出願したように不飽和基及び珪素原子に直結した水素原子を含有する化合物を添加した熱可塑性樹脂とシリコンゴムとを接着

*シリコンゴムとが一体化されてなる一体成形体。

【請求項3】 脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを熱可塑性樹脂100重量部に對し0.1～15重量部配合した請求項1記載の一体成形体。

【請求項4】 オイルブリード性シリコンゴムが、100重量部

0.1～50重量部

0.1～30重量部

0～50重量部

一体化する方法等が提案されている。

【0003】しかしながら、プライマーを用いて接着させる方法は、いったん成形した樹脂成形物を金型等から取り出しプライマーを塗布するという手間がかかる。また、シリコンゴム自己接着剤を成形樹脂に塗布して硬化させる方法は、金型などを用いて樹脂及びシリコンゴムを成形する場合にはシリコンゴム自身が金型に接着するという大きい難点がある。しかも、樹脂成形物に対して塗布硬化させる場合には使用上問題がないが、付加硬化型シリコン自己接着剤は多くの汎用樹脂の中のいくつか、例えばABS、PPO、PPS、ポリカーボネート、アクリル、PE、PP、テフロン等への樹脂には一体成形物として使用する条件下では十分な接着力を有するものとはなっていない。更に、上記提案の中でハイドロジェンポリシロキサンをオレフィン樹脂に添加する方法は、シロキサンを添加するため樹脂自体の特性に変化を生じ、本来の特性を得ることが困難となる場合があった。また、物理的な嵌合により一体化させる方法は、物理的な力により嵌合が外れるというおそれがあった。脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂を用いる方法は、付加硬化型シリコンゴムの一体化にはプライマーが必要であるという難点を有している。

【0004】一方、近年、シリコンゴムの持つ耐熱性、耐候性、電気特性等においての高い信頼性が認識され、電気・電子分野、自動車分野などでその用途が広がりつつある。特に、自動車部品のオイルシール、コネクター、Oリングなどの組立の際の作業性、装着した後の密閉性、絶縁性を追求した結果、成形後にオイルが表面にブリードするオイルブリード性シリコンゴムと熱可塑性樹脂との強固に接着した一体成形体の供給が望まれていた。

【0005】この点で本発明者らは既に特開平6-171021、171023号公報において、脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂と特定の接着成分を含有するシリコンゴムとを用いて強固な一体成形体を得ること

ができることを提案しているが、オイルブリード性シリコンゴムとの接着性については、当時は技術的に困難であったため、これに関しては提案していない。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、オイルが表面にブリードするオイルブリード性シリコンゴムと熱可塑性樹脂との強固に接着した一体成形体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂、特に熱可塑性樹脂に脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーを配合してなる熱可塑性樹脂組成物を使用し、これにオイルブリード性シリコンゴムを接着一体化させた場合、両者が強固に接着し、十分に実用に耐える接着力を有する熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとの一体成形体を得られると共に、このシリコンゴムに配合される接着剤（接着性付与成分）を選定することにより、射出成形方法を用いて上記熱可塑性樹脂に対し短時間の硬化条件で十分良く接着し、しかもシリコンゴム自身は成形金型から十分な実用性をもって剥離するという熱可塑性樹脂／シリコンゴムの一体成形体を得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】従って、本発明は、熱可塑性樹脂、特に脂肪族不飽和基を含有する熱可塑性樹脂オリゴマーが配合された熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとの一体成形体を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明で使用される熱可塑性樹脂としては、通常のアレフィン重合系熱可塑性樹脂或いは縮合重合系熱可塑性樹脂が挙げられ、具体的にはABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンオキサ이드樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、ナイロン樹脂、液晶樹脂等、或いはこれらの混合物であってもよい。より具体的には、後述する不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーのオリゴマー製法と同様に重合した末端基がターシャールブチルフェノールのポリカーボネート樹脂、重縮合により合成したポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂やチーグラ・ナッタ触媒を用いる配位重合法により合成したポリプロピレン樹脂や市販のABS樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、液晶樹脂などを用いることができる。

【0010】一方、本発明の好ましい一態様として上記熱可塑性樹脂に配合される脂肪族不飽和基を含有する熱

可塑性樹脂オリゴマーとしては、上記熱可塑性樹脂の構成単位を有し、かつ側鎖或いは末端に脂肪族不飽和基を含有する化合物であればよいが、珪素原子に直結した水素原子と白金系触媒の存在下でヒドロシリル化反応を起こし得る反応基が有用であり、好ましくはビニル基、アリル基又はイソプロペニル基等の炭素数2～10、特に2～4のアルケニル基を有することが望ましい。この観点から熱可塑性樹脂の炭素-炭素結合鎖（主鎖）内部に脂肪族不飽和結合を有する化合物は除かれることが好ましい。

【0011】このオリゴマーの分子量は熱可塑性樹脂の硬化後の特性を保持するためには高分子量のものが望ましいが、この場合1分子中に多量の脂肪族不飽和基を含有させると、硬化した熱可塑性樹脂の表面でシリコンゴムが硬化不良を起こすことから添加量が制限される場合があり、脂肪族不飽和基を有する熱可塑性樹脂オリゴマーの分子量が小さいと硬化した後の熱可塑性樹脂の特性が劣る場合がある。従って、熱可塑性樹脂の特性を落とさずしかも硬化不良をも生じさせないためには、熱可塑性樹脂オリゴマーの数平均分子量は約250～5000、特に1000～3000程度の間が好ましく、該脂肪族不飽和基の含有量は、末端基を含めてオリゴマーを構成する繰返し単位の全体に対して0.1～70モル%、好ましくは1～50モル%、特に5～30モル%程度とすることが好ましい。

【0012】更に詳述すると、本発明に用いられる脂肪族不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーは、主鎖及び末端基を含め脂肪族不飽和二重結合或いは三重結合が平均1分子当たり少なくとも1個以上含むものとされるが、三重結合は樹脂の耐候性、耐熱性に劣る場合が多く、二重結合の方が好適である。樹脂中に含まれる不飽和二重結合はアレフィナルケニル基であればいずれも使用可能であるが、好ましくはビニル基、アリル基又はイソプロペニル基等が望ましく、内部アレフィンでない方が好ましい。

【0013】本発明に用いられる分子内が脂肪族不飽和基で変性されたオリゴマーは、以上の点を満たす熱可塑性樹脂オリゴマーであれば特に限定されないが、樹脂との相溶性、物性保持の点から熱可塑性ポリカーボネートオリゴマー、熱可塑性ポリエステルオリゴマーが好ましい。

【0014】熱可塑性ポリカーボネートオリゴマーの場合、脂肪族不飽和結合を有する二価フェノール類を原料とするか、分子量調節剤もしくは末端停止剤として脂肪族不飽和結合を有する一官能性化合物を用いるか、或いはその両方を併用して用いる他は従来の芳香族熱可塑性樹脂と同様の製法、界面重合法、ピリジン法、クロロホルム法等の溶液法で製造されるものを用いることができる。

【0015】熱可塑性ポリエステルオリゴマーの場合、

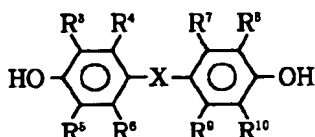
多価カルボン酸と多価アルコールとの脱水縮合による方法、多価カルボン酸エステルと多価アルコールのエステル交換、多価カルボン酸ハロゲン化物と多価アルコールとの塩基存在下での脱塩酸縮合にて製造されるものを用いることができる。

【0016】本発明に用いられる熱可塑性ポリカーボネ*

*ーオリグマーにおいて、使用する二価フェノール系化合物として好ましいものは、下記一般式(A)で表される構成で示されるものである。

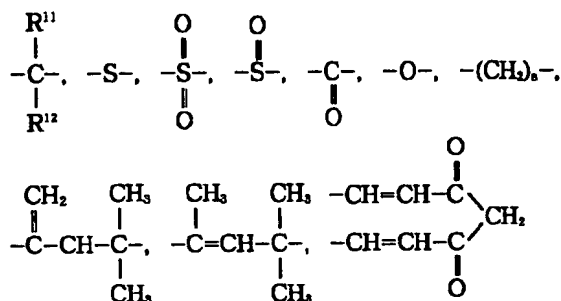
【0017】

【化1】



… (A)

(式中、 $R^3 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～12、特に1～8の置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基を表し、 x は



であり、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～8、特に1～6の置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキン基を表すか、 R^{11} 及び R^{12} が一緒に結合して、炭素環又は複素環を形成する基を表し、 a は1以上の正数を表す。)

【0018】上記二価フェノール系化合物として具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチル-2-ペンテン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA; BPA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-

ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 7-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン(クルクミン)などが例示される。また、これらの二価フェノール系化合物を2種類以上組み合わせて用いることも可能である。

【0019】不飽和末端基を導入するために使用される脂肪族不飽和二重結合を有する一官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、2-ペン

テン酸、3-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、9-デセン酸、9-ウンデセン酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、ソルビン酸クロライド、アリルクロロホーメート、イソプロペニルフェニルクロロホーメートなどの酸クロライド又はクロロホーメート；イソプロペニルフェノール、ヒドロキシスチレン、O-アリルフェノール、オイゲノール、ヒドロキシフェニルマレイミド、ヒドロキシ安息香酸アリルエステルなどの脂肪族不飽和基を有するフェノール類；クロロギ酸ジメトキシビニルシラン、3-カルボキシプロピルジエトキシビニルシランなどのビニルシラン類が挙げられる。これらの化合物は2種類以上の併用が可能である。また、脂肪族不飽和二重結合がポリカーボネートオリゴマー平均1分子当たり少なくとも1個以上含む条件を満たしていれば、フェノールやパラターシャルブチルフェノールなどの従来の末端停止剤に変更可能であり、また脂肪族不飽和二重結合を有する1官能性化合物と併用してもよい。これらの末端停止剤は、上記二価フェノール系化合物1モルに対して通常0.1~70モル%、好ましくは1~50モル%、特に5~30モル%の範囲で使用される。

【0020】更に分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して0.01~3モル%、特に0.1~1モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートとすることができる。分岐化剤としては、フロログルシン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3,4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2,1,3,5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 α , α' , α'' -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、及び3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)などが例示される。

【0021】一方、熱可塑性ポリエステルオリゴマーは、不飽和一価アルコールもしくはハロゲン化アリルと多価カルボン酸もしくはその誘導体のエステル交換反応及び縮合反応により合成されるアリルエステル化合物や多価カルボン酸もしくはその誘導体と多価アルコールとの重縮合反応により合成される不飽和エステル化合物が挙げられる。この場合、アリルエステル化合物の不飽和一価アルコールとしてはアリルアルコールやメタリルアルコール、ハロゲン化アリルとしてはアリルクロライドが例示される。アリルエステル化合物の多価カルボン酸もしくはその誘導体としてはフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸が例示される。

【0022】熱可塑性ポリエステルオリゴマーの多価カ*

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン

*ルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、シクロペンタジカルボン酸などの飽和多価カルボン酸やアリロキシイソフタル酸、アリロキシテレフタル酸、アリルマロン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸などの不飽和多価カルボン酸が例示される。

10 【0023】熱可塑性ポリエステルオリゴマーの多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類やグリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどのアルケニル基を含有するものが例示される。

20 【0024】熱可塑性ポリエステルオリゴマーは、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、グリコール類、アルケニル基を含有する多価アルコール成分の組み合わせによって多様に合成されるが、本発明においては、硬化物性面から飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、グリコール類を原料として用いることが望ましい。

30 【0025】本発明において、上記熱可塑性樹脂100重量部に対して脂肪族不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーを0.1~15重量部含有することが好ましい。15重量部より多い場合、付加型シリコンゴム組成物の硬化不良の原因となる。なお、熱可塑性樹脂と脂肪族不飽和基含有熱可塑性樹脂オリゴマーの混合方法は従来公知のニーダー方式、連続押出混練方式などの加熱混合にてペレット化する方法が好適に採用される。

【0026】また、前記熱可塑性樹脂に、ガラス繊維、炭素繊維等の強化充填剤、ヒンダードフェノール類等の各種安定剤、及びワックス等の離型剤などを目的に応じて配合することができる。

40 【0027】次に、この熱可塑性樹脂と一体化させるべきオイルブリード性シリコンゴムについて説明すると、本用途に適したシリコンゴム組成物としては加熱硬化型のものが好ましい。このような材料には有機過酸化化物で硬化するシリコンゴム組成物或いは付加反応によって硬化するシリコンゴム組成物が挙げられるが、短時間での成形が可能であることから付加硬化型のシリコンゴム組成物を用いることが望ましい。

【0028】このオイルブリード性付加反応硬化型シリコンゴム組成物としては、

(b) 珪素原子に直結した水素原子を1分子中に少なくとも2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(b)及び(d)成分に由来する珪素原子に直結した水素原子のモル量が(a)成分のアルケニル基に対して0.4～5当量となる量

(c) 触媒量の白金又は白金系化合物

(d) 接着性付与成分

0.1～50重量部

(e) 無官能性シリコンオイル

0.1～30重量部

(f) 比表面積が50m²/g以上である微粉状シリカ

0～50重量部

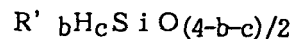
を含有してなるものが好適に用いられる。

【0029】以下に上記シリコンゴム組成物の各成分について説明すると、上記(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、通常の付加硬化型シリコンゴムの主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンであり、常温(例えば25℃)で100～1000000cps、特に1000～1000000cpsの粘度を有するものであり、一般式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で表されるものを使用することができる。

【0030】ここで、Rは炭素数1～10、特に1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基で、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ置換炭化水素基が挙げられ、各置換基は同一でも異なってもよいが、分子中にアルケニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基を含んでいることが必要である。aは1.9～2.4、好ましくは1.95～2.05の範囲であり、このオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、 $RSiO_{3/2}$ 単位或いは $SiO_{4/2}$ 単位を含んだ分岐状であってもよいが、通常は主鎖部分が基本的にジオルガノシロキサン単位($R_2SiO_{2/2}$)の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシリル基($R_3SiO_{1/2}$)で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが一般的である。珪素原子の置換基は基本的には上記のいずれであってもよいが、脂肪族不飽和基としては、好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が望ましい。また、分子中の珪素原子に結合した置換基Rのうち少なくとも2個、好ましくはRのうち0.01～10モル%、特に0.1～2モル%はアルケニル基であり、このアルケニル基は分子鎖末端の珪素原子或いは分子鎖途中の珪素原子に結合したものであっても又は両方に結合したものであってもよいが、硬化性或いは硬化したシリコンゴムの機械的強度などの点から少なくとも分子鎖両末端の珪素原子に結合したアルケニル基を含有するものであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンは公知の方法により製造することができ、オルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0031】本発明に使用される(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(a)成分と反応し、架橋剤として作用するものであり、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状、或いは三次元網状構造等各種のものが使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の珪素原子に直結した水素原子を含むものとする必要がある。

【0032】具体的には、下記平均組成式



(但し、式中R'は炭素数1～10、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、上記したものと同様のものを例示することができる。また、bは0.7～2.1、好ましくは1～2、cは0.002～1、好ましくは0.01～0.5で、かつb+cは0.8～3、好ましくは1.5～2.6を満足する正数である。)で示される珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個、好ましくは3個以上有する常温で液体のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。

【0033】このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンポリシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンポリシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)_SiO_{3/2}$ 単位とからなる共重合体などを挙げることができる。

【0034】上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、常温で液体であることが好ましく、その粘度は25℃において0.1～500cps、特に0.5～300cpsであることが望ましく、また分子中の珪素原子の数が通常3～300個、好ましくは4～100個程度のものであればよい。

【0035】この(b)成分の添加量は、(d)成分に由来する珪素原子に直結した水素原子の合計が(a)成分に含まれるアルケニル基1個に対して0.4~5当量となる量であり、好ましくは0.8~2当量の範囲とされる。0.4当量より少ない場合は架橋密度が低くなりすぎて硬化したシリコンゴムの耐熱性に悪影響を与え、5当量より多い場合には脱水素反応による発泡の問題が生じたり、耐熱性に悪影響を与えるおそれが生じる。

【0036】このような(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の方法により製造することができ、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン及び／又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン或いは1,3-ジヒドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのトリオルガノシロキシ単位或いはジオルガノハイドロジェンシロキシ単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10℃~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0037】本発明に使用される(c)成分の白金又は白金系化合物は、前記した(a)成分と(b)成分との付加硬化反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものである。白金又は白金系化合物としては、公知のものが使用でき、具体的には白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体などが例示される。更にロジウム錯体などの使用も可能である。

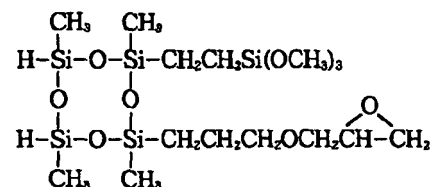
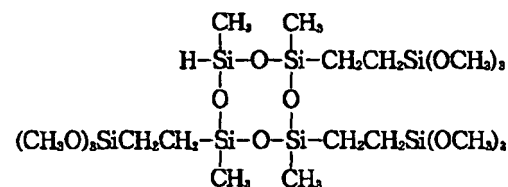
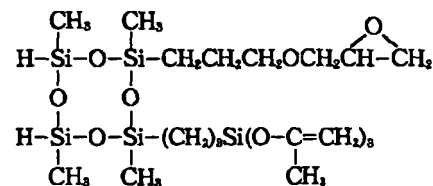
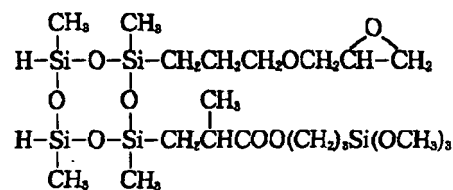
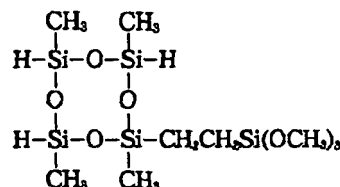
【0038】なお、白金又は白金系化合物の添加量は、触媒量で、希望する硬化速度に応じて適宜増減することができるが、通常は(a)成分に対して白金量或いはロジウム量で0.1~1000ppm、特に1~200ppmの範囲とすることが好ましい。

【0039】本発明に使用される(d)成分は、従来付加硬化型シリコン接着剤に使用されている接着成分が有効に用いられる。例えば、1分子中に少なくとも1個、通常1~10個、特に2~6個程度のSiH基を有しかつグリシドキシ基等のエポキシ基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基などのアルコキシシリル基、無水カルボキシ基を1種又は2種以上含有する、珪素原子数2~20、特に4~10程度の直鎖状又は環状のオルガノシロキサンオリゴマーなどの有機珪素化合物を使用することができ

る。具体的には、下記のような化合物を例示することができる。

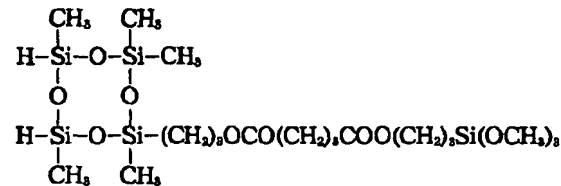
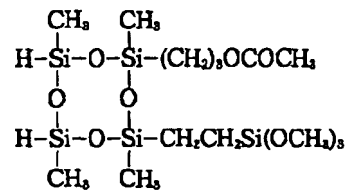
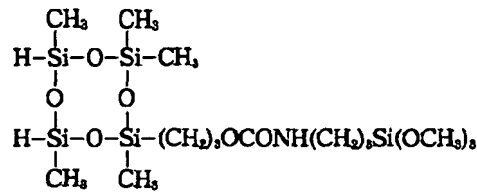
【0040】

【化2】



【0041】

【化3】

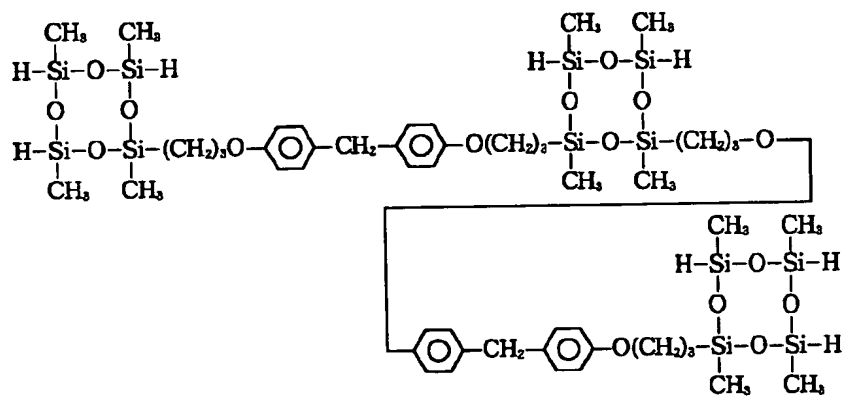
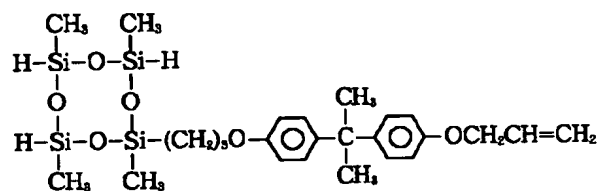
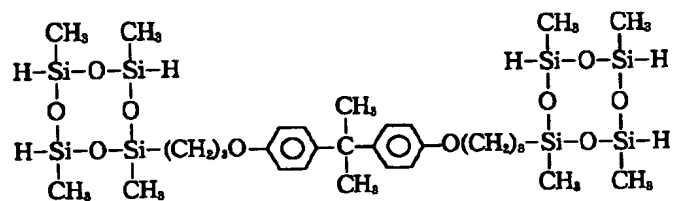
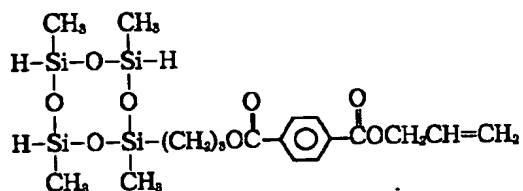
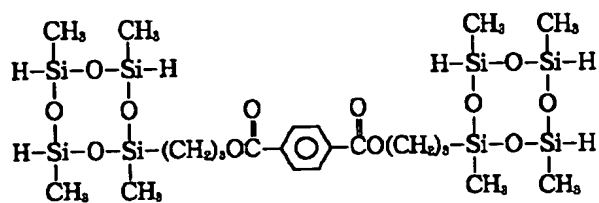


【0042】本発明に使用される(d)成分としては上記化合物が有効であるが、このような化合物を(d)成分として用いた場合には十分な接着力が得られるものの、金型等の金属成形治具を用いた場合には、この成形治具に接着してしまうという難点を有している。もっとも成形治具にテフロン樹脂コート等を施すなど、接着性に乏しい素材を表面に使用するという方法も問題解決の一つの手段であるが、使用寿命の点から信頼性に劣る場合がある。このような場合には、エポキシ基、アルコキシ基、無水カルボキシ基を含有しない珪素化合物が有用である。具体的には、熱可塑性樹脂又は該樹脂を含む組成物と良好に接着しながら金属に対して接着し難い化合物

物として、1分子中に少なくとも1個、通常1~20個、特に3~10個程度のSiH基を有しかつフェニル骨格又はフェニレン骨格等を有する珪素原子数2~20、特に4~12程度の直鎖状、分岐状、環状のオルガノシロキサンオリゴマーなどの有機珪素化合物を使用することができる。このようなものとして下記のような化合物を例示することができる。これらのうち特にフェニル骨格或いはフェニレン骨格を2個以上含む化合物が好適である。

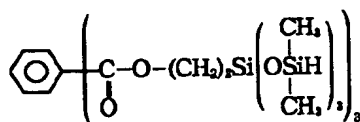
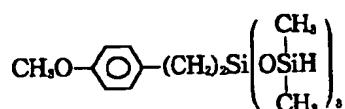
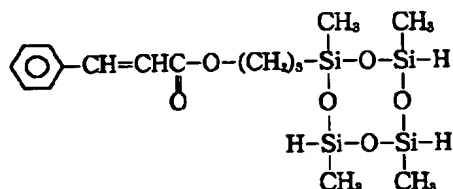
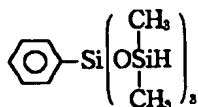
【0043】

【化4】



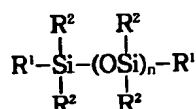
【0044】

【化5】



20

*



... (1)

【0047】ここで、R¹は非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基、R²は非置換又は置換の一価炭化水素基を表し、R¹、R²の合計の5～80モル%、特に10～50モル%はフェニル基である。また、nは2以上の整数であるが、特に2～100の整数であることが好ましい。

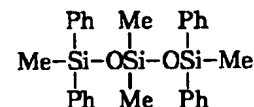
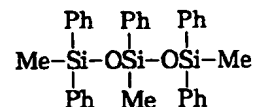
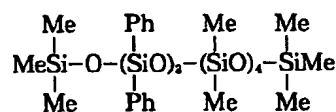
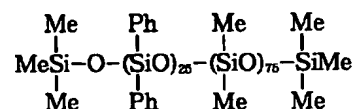
【0048】この場合、R¹、R²の非置換又は置換の一価炭化水素基は炭素数1～12、特に1～8のものが好ましく、上記Rで説明したものと同様のものが例示される。

【0049】このようなフェニルシリコンオイルの例としては、下記式で示されるものが挙げられる(Meはメチル基、Phはフェニル基を示す、以下同様)。

【0050】

【化7】

40



【0051】これらのフェニルシリコンオイルは2種類以上の構造の化合物を同時に使用しても差し支えない。また、(e)成分の他の例としては、従来公知のシリコンゴム組成物の架橋系に関与しない無官能性のジメチルポリシロキサンオイル、或いは通常のシリコン

*【0045】本発明に使用される(e)成分の無官能性シリコンオイルとしては、シリコンゴム組成物の架橋系(例えばヒドロシリル化付加反応など)に関与しない無官能性である限り、特に制限されるものではないが、通常はゴム組成物の主剤としてのジメチルポリシロキサンに対して相溶或いは非相溶性の好ましくは直鎖状のジオルガノポリシロキサン、特にフェニルメチルポリシロキサン(フェニルシリコンオイル)が挙げられる。このフェニルシリコンオイルは、下記一般式

(1)で表され、シリコンゴム組成物に添加されるものであり、オイルブリード性シリコンゴム組成物には必須成分である。

【0046】

【化6】

ゴム組成物の主剤であるジメチルポリシロキサンに対して非相溶性であるトリフルオロプロピル基含有の無官能性シリコンオイル、パーフルオロアルキルエーテル基含有の無官能性シリコンオイル、シリコン変性パーフルオロアルキルエーテル化合物などが挙げられる。

【0052】(e)成分の配合量は(a)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~30重量部が好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合、ブリードの効果が重量部に現れず、30重量部を超えると物性低下、成形時のウェルドラインの発生を引き起こす可能性がある。

【0053】本発明に使用される(f)成分の比表面積が50m²/g以上である微粉状シリカは、本発明組成物が硬化してエラストマー状になった際の強度を付与する材料である。シリコンゴムに対し補強性を有することが必要であり、このためBET法による比表面積が50m²/g以上である必要があるが、通常は50~1000m²/g、特に100~500m²/g程度のものが使用される。このような微粉状シリカの例を挙げると、親水性シリカとしては、Aerosil 130, 200, 300(日本アエロジル社製、Degussa社製)、Cabosil MS-5, MS-7(Cabot社製)、Rheorosil QS-102, 103(徳山曹達社製)、Nipsil LP(日本シリカ社製)等が挙げられる。また、疎水性シリカとしては、Aerosil R-812, R-812S, R-972, R-974(Degussa社製)、Rheorosil MT-10(徳山曹達社製)、Nipsil Sシリーズ(日本シリカ社製)等が挙げられる。

【0054】更にこれらの材料を実用に供するため、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキシド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びこれらの混合物からなる群から選ばれる化合物などを使用しても差し支えない。

【0055】また、石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤等の添加も可能である。

【0056】このような組成からなる未硬化シリコンゴム組成物を熱可塑性樹脂の上に一体化成形する方法としては、予め成形された熱可塑性樹脂の上に未硬化の付加型シリコンゴム組成物を所望の形状にして乗せ、熱可塑性樹脂の溶融する温度以下の温度で加熱する方法(金型、コーティング、ディッピング等)、予め成形された熱可塑性樹脂の上に未硬化の付加型シリコンゴム

組成物を乗せ、熱可塑性樹脂の溶融する温度以下(軟化する温度に近接した温度で成形するのが経済上、又薄物を成形する場合には有効である)で圧縮する方法、射出成形機により熱可塑性樹脂を金型に先に射出成形し、次いで該金型内に付加型シリコンゴム組成物を加熱射出する方法等が挙げられる。なお、上記熱可塑性樹脂の成形体を製造する方法としては、通常の熱可塑性樹脂の成形加工方法が適用される。このような方法の一例として例えば上記熱可塑性樹脂をペレット化し、熱可塑性樹脂の軟化点以上に加熱された成形金型へ注入し、次いで金型を熱可塑性樹脂の軟化点以下に冷却する公知の方法が便利である。一般に射出成形機、トランスファー成形機と呼ばれている機器の使用が可能である。一方、熱可塑性樹脂成形体上に成形されたシリコンゴム組成物は、未硬化の状態で液状、パテ状、ペースト状のいずれでもよいが、成形の容易さから液状シリコンゴム組成物と呼ばれている液状もしくはペースト状のものが望ましい。なお、本発明に係るシリコンゴム組成物の硬化条件は通常100~150℃で数十秒~10分程度であるが、熱可塑性樹脂(特に脂肪族不飽和基を含有しない熱可塑性樹脂)とのより強固な接着強度を発現させるためには、100~150℃で2~10分程度、とりわけ3~10分程度の硬化条件が好適である。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、熱可塑性樹脂とオイルブリード性シリコンゴムとが強固に一体化した成形体を提供することができる。

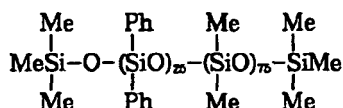
【0058】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

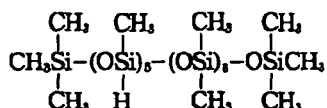
【0059】【調製例1】

オイルブリード性シリコンゴム組成物(A)の調製
分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、下記式(I)のフェニルシリコンオイル10重量部、比表面積が300m²/g(BET法による、以下同様)である煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、150℃に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温まで冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部及び下記式(II)で表される常温(25℃)での粘度が約10センチポイズであるハイドロジェンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基を側鎖に有するメチルビニルシロキサン単位[$-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}-$]を5モル%含有する常温(25℃)での粘度が10000センチポイズ

であるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまでよく混合*



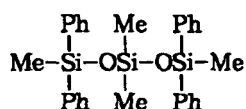
… (I)



… (II)

【0061】〔調製例2〕

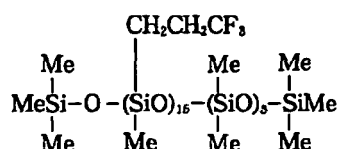
オイルブリード性シリコーンゴム組成物(B)の調製
分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、上記式(I)のフェニルシリコーンオイル10重量部、比表面積が300m²/gである煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、150℃に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温まで冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部、下記式(III)で表される低分子量メチルフェニルシリコーンオイル5※



… (III)

〔調製例3〕

オイルブリード性シリコーンゴム組成物(C)の調製
分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、下記式(VII)のトリフロロプロピル(メチル)シリコーンオイル10重量部、比表面積が300m²/gである煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、150℃に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温まで冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20★



… (VII)

*し、オイルブリード性液状付加型シリコーンゴム組成物(A)を調製した。

【0060】

【化8】

※重量部及び上記式(II)で表される常温(25℃)での粘度が約10センチポイズであるハイドロジェンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基を側鎖に有するメチルビニルシロキサン単位[-Si(CH₃)(CH=CH₂)O-]を5モル%含有する常温(25℃)での粘度が1000センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまでよく混合し、オイルブリード性シリコーンゴム組成物(B)を調製した。

【0062】

【化9】

★重量部及び前記式(II)で表される常温での粘度が約10センチポイズであるハイドロジェンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基を側鎖に有するメチルビニルシロキサン単位[-Si(CH₃)(CH=CH₂)O-]を5モル%含有する常温での粘度が1000センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまでよく混合し、オイルブリード性シリコーンゴム組成物(C)を調製した。

【0063】

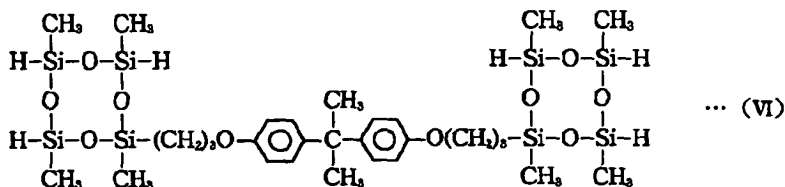
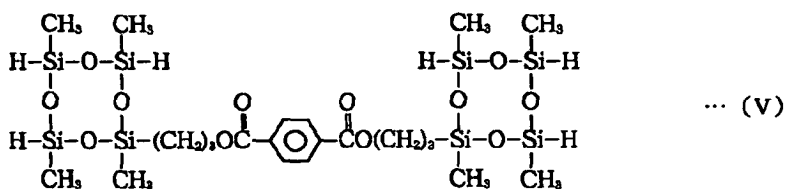
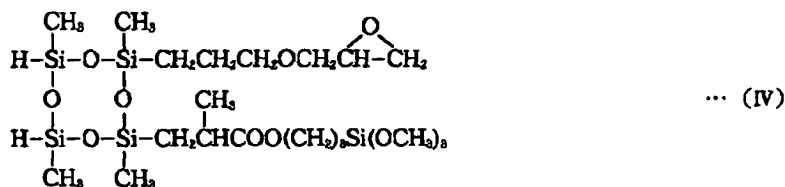
【化10】

【0064】〔実施例1〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約10000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリカーボネート樹脂を投入し、290℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し（射出条件は、射出時間6秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm²、型締圧力35ton、キャビティ温度100℃）、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシートを数枚得た。次に、作製したシート、同寸法のクロムメッキ金属板を引張剪断接着試験片作製治具に固定し、調製例1で得たオイルブリー*10

*ド性液状付加型シリコンゴム組成物（A）100重量部に下記式（IV）～（VI）で表される化合物をそれぞれ2重量部添加した組成物を調製した。これらの組成物を同治具に適量流し込み、120℃の恒温槽にて8分間加熱し、硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いてJIS K6850の方法に準じて接着性を調べた。結果を表1に示す。

【0065】

【化11】



【0066】〔実施例2〕実施例1のポリカーボネート樹脂100重量部に末端がイソプロペニル基で変性された、数平均分子量が約2000で、イソプロペニル基を含有するモノマー単位を約20モル%含有するポリカーボネートオリゴマー3重量部を混合した樹脂組成物を使用した以外は実施例1と同様の射出成形方法及び条件で図1の試験片を作製し、実施例1と同様の条件で接着性を調べた。結果を表1に示す。

【0067】〔実施例3〕熱可塑性樹脂用射出成形機に、数平均分子量が約20000で実質的に脂肪族不飽和基を含有しないポリブチレンテレフタレート樹脂を投入し、250℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し（射出条件は、射出時間6秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm²、型締圧

力35ton、キャビティ温度80℃）、厚み2mm×幅25mm×長さ100mmのシートを数枚得た。次に、作製したシート、同寸法のクロムメッキ金属板を引張剪断接着試験片作製治具に固定し、調製例1で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物（A）100重量部に上記式（IV）～（VI）で表される化合物をそれぞれ2重量部添加した組成物を調製した。これらの組成物を同治具に適量流し込み、100℃の恒温槽にて8分間加熱し、硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いて実施例1と同様の条件で接着性を調べた。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
		樹脂	金属	樹脂	金属	樹脂	金属
接 着 成 分	(IV)	強密着	接 着	接 着	接 着	強密着	接 着
	(V)	強密着	剥 離	接 着	剥 離	強密着	剥 離
	(VI)	強密着	剥 離	接 着	剥 離	強密着	剥 離

注)

強密着：JIS K6850の引張剪断接着試験において20～25kgf/cm²の接着強度を示した。

接着：JIS K6850の引張剪断接着試験において25kgf/cm²を越える接着強度でシリコンゴムが凝集破壊した。

【0069】〔比較例1〕実施例1のポリカーボネート樹脂100重量部に末端がイソプロペニル基で変性されたポリカーボネートオリゴマー（数平均分子量約2000、イソプロペニル基含有モノマー単位量約20モル%）20重量部を混合した樹脂組成物を使用した以外は実施例1と同様の射出成形方法及び条件で図1の試験片を作製し、上記実施例と同様にして接着性を調べたが、樹脂界面においてシリコンゴムは硬化不良となった。

【0070】〔実施例4〕実施例4において使用した成形機は2基の射出装置を備えた2色射出成形装置であり、射出装置のノズル部（1）及び（2）が図2のように金型に連結する。ノズル部（1）は金型パーティングラインから、ノズル部（2）は金型右側面中央部から射出する。また、使用した金型は、左側金型片（3）と右側金型片（4）とからなり、それぞれの相対向する面の2箇所には成形凹部が形成されており、該各成形凹部により図2に示したようにキャビティ部（5）及び（6）が形成されている（図2参照）。

【0071】まず、ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に末端がイソプロペニル基で変性された、数平均分子量が約2000でイソプロペニル基含有モノマー単位の量が約20モル%のポリカーボネートオリゴマー5重量部を押出機を用いて250℃で熔融混合した後、冷却固化して作成した。樹脂組成物を該射出成形装置に投入し、290℃にて熔融し、ノズル部（1）からキャビティ部（5）に射出し、樹脂シート成形体（7）を形成させた。その条件は、射出時間6秒、冷却時間35秒、キャビティ部（5）及び左側金型片（3）の温度は100℃であった（図3参照）。

【0072】次に、右側金型片（4）を外し、型開きを行うと共に、左側金型片（3）の凹部に樹脂シート成形体（7）を保持したまま左側金型片（3）を180°回転させ、右側金型片（4）を合わせて再び型締めし、シリコンゴムシート成形体形成用のキャビティ部を樹脂シート成形体（7）に形成された面と左側金型片（4）の成形凹部面とで形成せしめた（図4参照）。

【0073】この状態で射出装置のノズル部（2）から樹脂シート成形体（7）に形成された面に調製例2で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物

（B）100重量部に上記式（V）及び（VI）の化合物をそれぞれ0.5及び1重量部添加した組成物を射出し、ゴムシート成形体（8）を形成させた。その条件は射出時間6秒、硬化時間90秒、左側金型片（3）の温度は100℃、右側金型片（4）の温度は120℃であった（図5参照）。

【0074】以上の製造工程によって、図6に示すような樹脂シートとゴムシートからなる複合体（幅2.5mm、長さ15cm、厚み2mm（樹脂とシリコンゴムは同寸））を得た。実施例1で用いた上記式（V）及び（VI）の化合物を0.5及び1重量部添加した組成物の複合成形体はいずれも強固に接着したものであり、金型離型性、寸法精度、生産性が良好であった。

【0075】〔実施例5〕実施例4で使用したオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物（B）の代わりに調製例3で得たオイルブリード性液状付加型シリコンゴム組成物（C）100重量部を使用した以外は実施例4と同様にして複合成形体を得たところ、上記式（V）及び（VI）の化合物を0.5及び1重量部添加した組成物の複合成形体はいずれも強固に接着したものであり、金型離型性、寸法精度、生産性が良好であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】接着性を調べた試験片を示すもので、（A）は断面図、（B）は平面図である。

【図2】2色射出成形装置の概略図である。

【図3】同装置を用いて第1のキャビティ部にポリブチレンテレフタレート射出した状態を示す概略図である。

【図4】同ポリブチレンテレフタレート成形体を第2のキャビティ部に挿入した状態を示す概略図である。

【図5】同第2のキャビティ部にシリコンゴム組成物を射出した状態を示す概略図である。

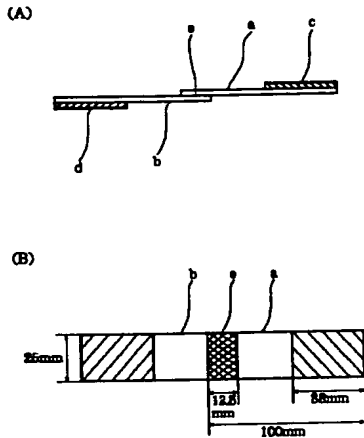
【図6】同2色射出成形装置を用いて得られた複合体の斜視図である。

【符号の説明】

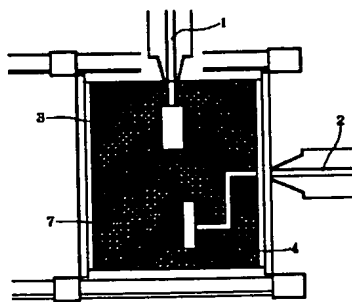
- 1 ノズル部
- 2 ノズル部
- 3 左側金型片

- 4 右側金型片
5 キャビティ部
6 キャビティ部

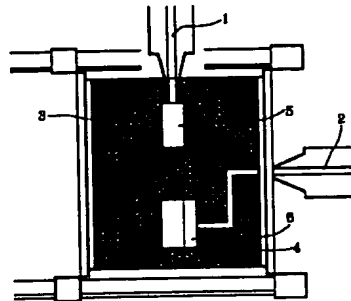
【図1】



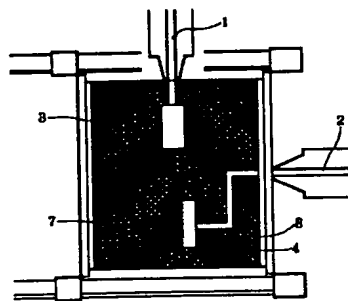
【図4】



【図2】

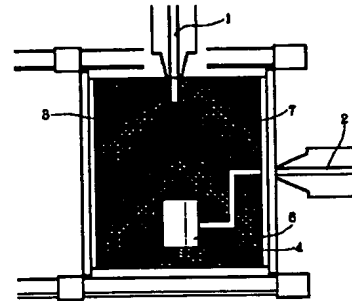


【図5】

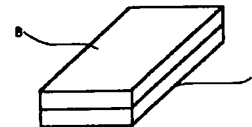


- 7 樹脂シート成形体
8 ゴムシート成形体

【図3】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

C 0 8 L 83/05
101/00

識別記号

L R P
L S Y

庁内整理番号

F I

C 0 8 L 83/05
101/00

技術表示箇所

L R P
L S Y

(72)発明者 大林 直人
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

(72)発明者 藤木 弘直
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 首藤 重揮
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

